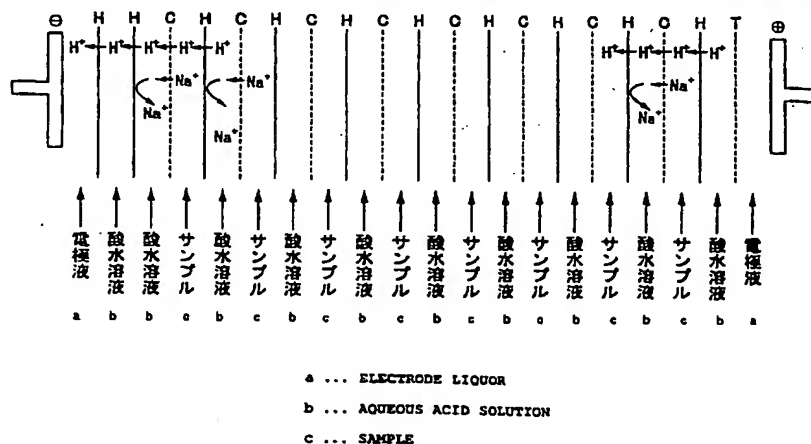




<p>(51) 国際特許分類 C07C 227/40, 229/16, 229/24, C11D 7/54</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/61407</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月2日(02.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02829</p> <p>(22) 国際出願日 1999年5月27日(27.05.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/146351 1998年5月27日(27.05.98) JP 特願平10/146352 1998年5月27日(27.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP) キレスト株式会社(CHELEST CORPORATION)(JP/JP) 中部キレスト株式会社 (CHUBU CHELEST CO., LTD.)(JP/JP) 〒545-0051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 南部信義(NAMBU, Nobuyoshi)(JP/JP) 古川正法(FURUKAWA, Masanori)(JP/JP) 〒510-0886 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内 Mie, (JP)</p>		<p>斉藤 信(SAITO, Makoto)(JP/JP) 山本 徹(YAMAMOTO, Tohru)(JP/JP) 〒210-0865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2-3 昭和電工株式会社 川崎工場内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 小谷悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.) 〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本町ビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING AMINO ACID HAVING SECONDARY OR TERTIARY AMINO GROUP AND THREE OR MORE CARBOXYL GROUPS AND ITS SALT

(54) 発明の名称 2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸およびその塩の製造方法



(57) Abstract

A process for producing an amino acid having a secondary or tertiary amino group and 3 or more carboxyl groups (AADA) or its salt with an alkali metal in the equivalent amount or less by electrically dialyzing an aqueous solution of an alkali metal salt of an amino acid having a secondary or tertiary amino group and 3 or more carboxyl groups to thereby reduce the alkali metal ion. By using this process, an AADA salt can be produced at a much higher yield while requiring neither such a step of regenerating a resin as required in the case with the use of an ion exchange resin nor such a separation step via crystallization as required in the case with the addition of an organic solvent. A process for producing a salt of an amino acid having a secondary or tertiary amino group and 3 or more carboxyl groups by reacting an amino acid having a secondary or tertiary amino group and 3 or more carboxyl groups with a metal oxide, a metal hydroxide, a metal carbonate, a metal hydrogencarbonate, ammonium hydroxide, ammonium carbonate, ammonium hydrogencarbonate or an organic amine compound. By using this process, a metal salt, an ammonium salt or an organic amine salt of AADA can be efficiently produced without forming any by-product.

(57)要約

電気透析を行うことにより、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸アルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを減少させて2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸(AADA)または当量以下のアルカリ金属との塩を製造する。これによってイオン交換樹脂を使用する場合のような樹脂の再生操作を必要とせず、また有機溶媒を添加する場合のようなAADA塩の結晶の晶析分離を必要とせず、従来に比べ遥かに高い収率でAADA塩を製造することができる。

また2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸と、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、炭酸水素金属塩、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又は有機アミン化合物とを反応させて2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸塩の製造する。これによって副生物を生成させることなく効率的にAADAの金属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩を製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明細書

2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸
およびその塩の製造方法

技術分野

本発明は、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸（以下「AADA」と記すことがある。）アルカリ金属塩の水溶液から効率的にアルカリ金属イオンを減少させる製造方法に関し、より詳しくはAADAアルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを減少させてpHの低いAADA塩水溶液又はAADAの酸体を収率よく製造する方法、および2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸塩を収率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

エチレンジアミン四酢酸（以下「EDTA」と記すことがある。）、ジエトリントリアミン五酢酸（以下「DTPA」と記すことがある。）の金属塩やアミン塩は、洗剤添加剤や農業用微量金属補給剤、写真用薬剤などとして従来から使用されている。特に、EDTAやDTPAの鉄塩やアンモニウム塩はカラー写真焼付の際の酸化剤として多量に使用されている。しかし、これらのキレート塩化合物は生物による分解が起こりにくいため、近年の環境保護の観点からこれらに代わる生分解性の良いキレート塩化合物の開発が行われ、アミノ酸を原料とする生分解性の良いキレート塩化合物が種々開発された。中でも、生分解性が良好であることからアミノ酸-N,N-二酢酸塩が注目されている。かかるアミノ酸-N,N-二酢酸塩の中でも特に、グルタミン酸を原料とするグルタミン酸-N,N-二酢酸（以下「GLDA」と記すことがある。）の需要がもっとも多い。

AADA塩の製法としては、対応するアミノ酸を、実験室的製法ではモノクロロ酢酸ソーダ（特開平6-59422公報）、工業的製法ではシアン化ソーダとホルマリン（米国特許第2500019号）と反応させる方法が一般に使用されている。いずれの製法でも、生成されるのはAADAのナトリウム塩の溶液であり、液中に多量のナトリウムイオンを含み、液性は強アルカリ性を示す。このた

め、洗浄剤と混合した場合には相溶性が悪く、白濁・沈殿物が生じることがある。また、例えばシャンプーなどpHを中性として使用する製品の材料としては、このままでは使用することができない。

加えて従来はAADAの金属塩やアンモニウム塩、アミン塩を製造するのに、このようなナトリウムイオンを含むAADAを原料として、これと無機または有機酸を反応させていた。しかしこの製法では、無機または有機酸のアルカリ金属塩が副生するので高純度のキレート金属塩が得られない。またAADAの金属塩の中でも、写真用薬剤として重要なGLDA鉄塩の製造において、GLDAを原料として使用する場合、GLDAのアンモニウム塩と硝酸鉄とを反応させるのが一般的であるが、この方法では副生する硝酸アンモニウムが共存する問題がある。

このため原料としてナトリウムイオンをまったく含まないAADAが望まれていた。

ところで、従来から使用されているEDTAやDTPAでは、それら酸体の溶解度が低いため、硫酸や塩酸を添加してpHを下げることによってナトリウムイオンを含まない酸体の結晶が容易に得ることができたが、AADAは溶解度が高いため、pHを下げて、ナトリウムイオンを含まない酸体の結晶を得ることは困難であり、また得られたとしても歩留まりが悪くコスト上好ましくない。

そこで、AADAのナトリウム塩溶液に無機酸を添加して酸性化し、有機溶剤を貧溶媒としてAADA塩を固形回収する方法やイオン交換樹脂を使用してアルカリ金属イオンを除去する方法、硫酸を添加して硫酸ナトリウムにしてアルカリ金属イオンを除去する方法などがこれまで試みられた。

しかしながら、有機溶剤を貧溶媒としてAADA塩を固形回収する方法では、共存する無機塩の溶解度も低下するので、得られたAADA中に無機塩が混入する問題がある。無機塩の混入を少なくするには有機溶剤の添加を少なくする必要があるが、有機溶剤の添加量を少なくすれば得られるAADAの収率も悪くなる。

また、イオン交換樹脂を使用する方法は、一般的に低濃度のアルカリ金属イオンを除去する手段として採用される方法であって、AADA反応液のような高濃度のナトリウムイオンを除去する手段としては適当ではない。高濃度のナトリウムイオンを除去するには多量のイオン交換樹脂が必要となり、しかも当該樹脂を頻繁に再生する必要が生じるため生産効率が悪くなるからである。加えてイオン

交換樹脂に付着したAADA塩が当該樹脂の再生処理過程で廃液中に散出してしまうのでAADA塩の収率がきわめて悪くなる。

硫酸を添加して硫酸ナトリウムにしてナトリウムイオンを除去する方法は、低温度でも硫酸ナトリウムの溶解度が大きいため、AADA塩水溶液中のナトリウムイオン濃度を3%以下という低濃度に減らすことは難しい。またこの方法の場合、硫酸イオンが高濃度でAADA塩水溶液中に混入するという大きな欠点がある。

本発明は上記問題を解決するためになされたものであって、アルカリ金属イオンを減少させた、または全くアルカリ金属イオンを含まない生分解性に優れた2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸アルカリ金属塩の製造方法を提供することをその目的とする。

また本発明の目的は、副生物を生成させることなく効率的にAADAの金属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩を製造する方法を提供することにある。

さらに本発明の目的は、副生物を生成させることなく効率的にアミノ酸-N，N-二酢酸マグネシウム塩液を製造し、吸湿性の少ないアミノ酸-N，N-二酢酸マグネシウム塩粉末を製造する方法を提供することにある。

また本発明の目的は、上記アミノ酸-N，N-二酢酸マグネシウム塩を含有する漂白剤組成物を提供することにある。

そしてまた本発明の目的は、副生物を生成させることなく効率的にアミノ酸-N，N-二酢酸鉄塩液を製造する方法を提供することにある。

さらに本発明の目的は、グルタミン酸-N，N-二酢酸第2鉄アンモニウム塩の結晶を効率的に製造する方法を提供することにある。

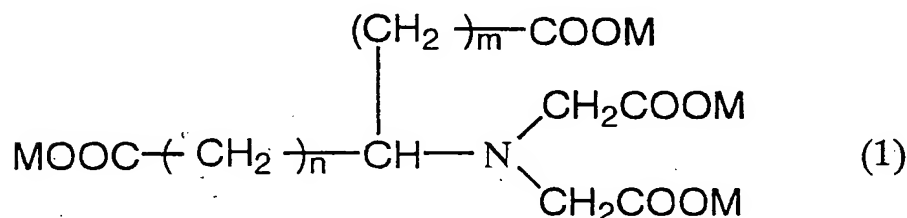
発明の開示

本発明によれば、電気透析を行うことにより、AADAアルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを減少させることを特徴とする2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸又は当量以下のアルカリ金属との塩を製造する方法が提供される。

前記電気透析は、陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して行うか、または陽極側及び陰極側に陽イオン透過膜を配置して行うか、

またはAADAアルカリ金属塩の水溶液に、無機酸または有機酸を添加して、無機酸アルカリ金属塩または有機酸アルカリ金属塩を生成させた後、陽極側に陰イオン透過膜、陰極側に陽イオン透過膜を配置して行うのが好ましい。

また前記アミノ酸アルカリ金属塩がアミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩であることが好ましく、さらには下記一般式(1)で表されるものであることがより好ましく、さらに好ましくはグルタミン酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩である。



(式中、Mはアルカリ金属を表し、mは0又は1～2の整数、nは0又は1～3の整数を表す。)

また本発明によれば、AADAと、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、炭酸水素金属塩、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又は有機アミン化合物とを反応させることを特徴とする2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸塩の製造方法が提供される。

前記AADAは電気透析することによって得られたものであるのが好ましく、より好ましくは陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析することによって得られたものである。またAADAは、アミノ酸-N, N-二酢酸であるのが好ましく、より好ましくはグルタミン酸-N, N-二酢酸である。

さらに本発明によれば、電気透析により得られたAADAと酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウムとを反応させるAADAのマグネシウム塩液の製造方法が提供される。さらにカルボキシル基1当量に対し、マグネシウム化合物0.5～1当量反応させることにより、吸湿性が改良されたマグネシウム化合物塩を製造する方法が提供される。ここでAADAは、アミノ酸-N, N-二酢酸であることが好ましく、グルタミン酸-N, N-

ー二酢酸であることがより好ましい。

また本発明によれば、前記のアミノ酸マグネシウム塩と酸素系漂白基剤を含有することを特徴とする漂白剤組成物が提供される。

そしてまた本発明によれば、水素イオン選択透過膜と陽イオン透過膜を用い、陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して、アミノ酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩の水溶液を電気透析することにより得られたアミノ酸-N，N-二酢酸と、酸化鉄又は金属鉄とを反応させるアミノ酸-N，N-二酢酸鉄塩液の製造方法が提供される。ここで前記アミノ酸-N，N-二酢酸は、グルタミン酸-N，N-二酢酸であることが好ましい。

さらに本発明によれば、グルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩液のpHを2.5～5.0に調整してグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩を晶析分離することを特徴とするグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶の製造方法が提供される。

また本発明によれば、グルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶が提供される。

図面の簡単な説明

第1図は請求項2に係る発明で使用する電気透析装置の概略図であり、第2図は請求項3に係る発明で使用する電気透析装置の概略図であり、第3図は請求項4に係る発明で使用する電気透析装置の概略図である。第4図および第5図は、実施例16で得られたグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩の示差熱分析チャートおよび赤外分析（FT-IR）チャートである。第6図はグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩液の溶解度とpHとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

請求項1に係る製造方法では、電気透析を行うことによってAADAアルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを減少させることが大きな特徴である。電気透析では、イオン交換樹脂を使用する場合のような樹脂の再生操作を必要とせず、また有機溶媒を添加する場合のようなAADA塩の結晶の晶析分離を必要とせず、

AADAアルカリ金属塩の水溶液中からアルカリ金属イオンを効率的に減らすことができる。

電気透析は、電解質の水溶液中に+-の電極を入れて電位勾配を与えると、溶液中の正および負のイオンが、それぞれ反対符号の電極方向へ移動する原理を利用したもので、両電極間にイオン交換膜と半透膜をおいて膜間にある溶液中の両イオンを別方向に移動させて膜外へ出す処理を言う。

請求項2における電気透析では、陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析を行う。図1を参照して、請求項2の製造方法で使用する電気透析では、AADAアルカリ金属塩の水溶液（図中では「サンプル」）の通過する膜室のプラス電極側の半透膜として水素イオン選択透過膜Hを使用し、マイナス電極側のイオン交換膜として陽イオン透過膜Cを使用し、水素イオン選択透過膜Hおよび陽イオン透過膜Cの両側にはそれぞれ酸水溶液を流す。このとき、AADAアルカリ金属塩の水溶液中のアルカリ金属イオンは、反対符号の電極側、すなわちマイナス電極側に移動するが、マイナス電極側の透過膜は陽イオン透過膜Cであるため、アルカリ金属イオンは当該膜Cをそのまま通過し酸水溶液中に浸入する。一方、AADAアルカリ金属塩の水溶液中には水素イオン選択透過膜Hを通してプラス電極側の酸水溶液から水素イオンが浸入する。これによりAADAアルカリ金属塩の水溶液中のアルカリ金属イオンは水素イオンに交換され、AADA塩水溶液中のアルカリ金属イオンが減少するのである。

ここで、水素イオン選択透過膜とは、水素イオンのみが透過でき、他のカチオンやアニオンは透過できない機能をもった膜で、その構造はカチオン交換膜とアニオン交換膜を張り合わされたハイブリッド膜である。当該膜に電位勾配を与えると水が分解して水素イオンと水酸化イオンが生成し、水素イオンがマイナス電極側、水酸化イオンがプラス電極側にそれぞれ移動し、水酸化イオンは酸水溶液中の水素イオンと反応して水となる結果、見掛け上、水素イオンのみが当該膜を透過できることになる。水素イオン選択透過膜としては、市販品であれば例えば「Selenium HSV」（旭硝子社製）、「NEOSEPTA BP1」（徳山曹達社製）などを挙げることができる。

陽イオン透過膜とは、カチオンを透過し、アニオンを透過しない機能をもった膜を言う。当該膜は、スルホン酸基やカルボン酸基など電離して負の電荷を持つ

解離基を高密度に保持する膜であって、スチレン系の重合型均質膜でできたものが好適に使用できる。市販されているものとして、例えば「Selenium CMV」（旭硝子社製）、「Aciplex CK-1, CK-2, K-101, K-102」（旭化成社製）、「Neosepta CL-25T, CH-45T, C66-5T, CHS-45T」（徳山曹達社製）、「Nafion 120, 315, 415」（DuPont社製）などを使用することができる。膜の選択は、アミノ酸二酢酸アルカリ金属塩の種類や除去したい不純物などに応じて選択すればよい。

請求項3における電気透析では、陽極側及び陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析を行う。図2を参照して、請求項6の製造方法で使用する電気透析では、AADAアルカリ金属塩の水溶液（図中では「サンプル」と表示する。）の通過する膜室のプラス電極側及びマイナス電極側の半透膜として、いずれも陽イオン透過膜Cを使用し、陽イオン透過膜Cの両側にはそれぞれ酸水溶液を流す。このとき、AADAアルカリ金属塩の水溶液中のアルカリ金属イオンは、反対符号の電極側、すなわちマイナス電極側に移動し、マイナス電極側の透過膜は陽イオン透過膜Cであるから、アルカリ金属イオンは当該膜をそのまま通過し酸水溶液中に浸入する。一方、AADAアルカリ金属塩の水溶液中にはプラス電極側の陽イオン透過膜Cを通してプラス電極側の酸水溶液から水素イオンが浸入してくる。これによりAADAアルカリ金属塩の水溶液中のアルカリ金属イオンは水素イオンに交換され、AADA塩水溶液中のアルカリ金属イオンが減少するのである。また同時に含有する低分子量の不純物、例えばグリコール酸、原料のアミノ酸、ハロゲン化ソーダ等も除去できる。

請求項3の製造方法で利用できる電気透析装置としては、上記構造を有する装置であればいずれも使用できる。市販されているものとしては、例えば「マイクロアライザーEX3」（旭化成社製）が好適に使用できる。陽イオン透過膜としては、上記請求項2の方法に使用できるものがここでも使用できる。

請求項4に係る製造方法では、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有すアミノ酸アルカリ金属塩の水溶液に、無機酸または有機酸を添加し、無機酸アルカリ金属塩または有機酸アルカリ金属塩を生成させ、この水溶液を陽極側に陰イオン透過膜、陰極側に陽イオン透過膜を配置して、電気透析を行う。

かかる電気透析によれば、アルカリ金属イオンが効率的に除去できると共に、不要な有機アニオン、無機アニオンも除去できるという利点がある。図3を参照して、本発明で使用する電気透析では、アミノ酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩の水溶液（図中では「サンプル」と表示する。）の通過する膜室のプラス電極側の半透膜として陰イオン透過膜Aを使用し、マイナス電極側の半透膜として陽イオン透過膜Cを使用し、透過膜の両側にはそれぞれ酸水溶液を流す。このとき、無機酸または有機酸で中和されたAADAアルカリ金属塩の水溶液中には、アルカリ金属イオンとアミノ酸-N，N-二酢酸イオン、水素イオン、有機又は無機アニオンとが存在している。アルカリ金属イオンは、反対符号の電極側、すなわちマイナス電極側に移動し、マイナス電極側の透過膜は陽イオン透過膜Cであるから、アルカリ金属イオンは当該膜Cをそのまま通過し酸水溶液中に浸入する。原理的には水素イオンも、アルカリ金属イオンと同じように陽イオン透過膜Cを通過し酸水溶液中に移動するはずであるが、アミノ酸-N，N-二酢酸塩水溶液中の水素イオンの大半はアミノ酸-N，N-二酢酸塩に取り込まれているため、陽イオン透過膜Cを越えて酸水溶液へ移動することではなく、アミノ酸-N，N-二酢酸塩水溶液中に残留する。これにより結果的に、AADAアルカリ金属塩の水溶液中のアルカリ金属イオンは、水素イオンに交換されたことになる。同時に、有機又は無機アニオンも反対符号の電極側、すなわちプラス電極側に移動し、マイナス電極側の透過膜は陰イオン透過膜Aであるから、有機又は無機アニオンは当該膜Aをそのまま通過し酸水溶液中に浸入する。これにより、請求項4に係る製造方法によれば、AADAアルカリ金属塩水溶液から有機又は無機アニオンをも除去することができる。

ここで陰イオン透過膜とは、アニオンを透過し、カチオンを透過しない機能を持った膜を言い、具体的にはグリコール酸アニオンや無機アニオン、硫酸アニオン、ハロゲンアニオンなど低分子量アニオンは透過でき、カチオンや分子量の大きいアニオンは透過できない膜を言う。当該膜は、第四級アンモニウム基など正の固定電荷をもつ膜であって、スチレン系重合型均質膜でできたものが好適に使用できる。市販されているものとして、例えば「SeleniumAMV, ASV」（旭硝子社製）、「AciplexCA-1, CA-2, A-101, A-102」（旭化成社製）、「NeoseptaAV-4T, AF-4T, AF

S-4T, ACH-45T」(徳山曹達社製)、「Nepton61AZL386」(Ionics社製)などを使用することができる。

陽イオン透過膜としては、請求項2に係る製造方法で例示したものがここでも使用できる。

本発明に係る製法で使用する電気透析装置としては、上記構造を有するものであればいずれも使用することができる。市販されている装置としては、例えば「マイクロアシライザーS3」(旭化成社製)を挙げることができる。

請求項4の製造方法で中和に使用できる有機酸としては、ギ酸や酢酸など一般に使用される低分子量の有機酸であればよい。中和に使用できる無機酸としては、塩酸や硫酸など一般に使用される無機酸であればよい。

電気透析で使用する酸水溶液の酸としては、例えば硫酸や塩酸、リン酸、硝酸、等の無機酸や酢酸、グリコール酸、クエン酸等を使用できるが、コストの点から硫酸が好適に使用できる。酸水溶液量は除去したいアルカリ金属イオン量により算出されるが、過剰に使用すれば当然ながらコストアップにつながる。酸水溶液は、算出された所定量の全量を一度に使用すると電気効率が悪くなるので、分割して、電気透析中に入れ替えて使用するのが望ましい。かかる分割使用により、AADAアルカリ金属塩水溶液中のアルカリ金属イオン濃度を効率的に低くすることができる。酸水溶液は循環使用すればよい。

酸水溶液の濃度としては1~40wt%が好ましい。より好ましい範囲について述べると、下限側としては5wt%以上、さらに好ましくは8wt%以上であり、他方上限側としては20wt%以下、さらに好ましくは15wt%以下である。酸水溶液の濃度が40wt%より大きいと、AADA塩水溶液中へ浸入する硫酸イオンなどの塩基の量が多くなおそれがあり、また液温が低いときには硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩の結晶が析出して膜が詰まるおそれがある。一方、酸水溶液の濃度が1wt%未満では酸水溶液の循環液量を多くする必要が生じ、このため貯槽の容量を大きくしなければならないという問題が起こる。

AADAアルカリ金属塩水溶液の濃度としては、5~60wt%が好ましい。より好ましい範囲について述べると、下限側としては10wt%以上、さらに好ましくは20wt%以上であり、他方上限側としては50wt%以下、さらに好ましくは40wt%以下である。AADAアルカリ金属塩水溶液の濃度が60w

t %より大きいと、液の粘度が高くなって液の拡散性が悪くなり、時間当たりの透析効率が低下する。また透析膜にかかる圧力が大きくなり過ぎ膜を破壊するおそれがある。さらに膜間の均圧を図る必要性が生じ装置の運転性が損なわれる。一方、AADAアルカリ金属塩水溶液の濃度が5 wt %未満では、生産効率が落ち、透析後に濃縮操作が必要となることがあるため実用的でない。

なお生成するAADAがグルタミン酸-N, N-二酢酸やセリン二酢酸の場合は、それらの水に対する溶解度が非常に高いため、AADA塩の水溶液を高濃度で処理することができる。またアルカリ金属イオンの完全な除去でない場合、例えばAADAの当量に対して半分以下のアルカリ金属イオンを除去する場合であれば、生成するAADA又はその塩の水に対する溶解度は高いので、より高い濃度で処理することができる。

またAADAアルカリ金属塩水溶液からアルカリ金属イオンを全量近く除去する場合には、透析中にAADAの結晶が析出しないよう予め濃度調整しておくことが必要である。

電極室に循環させる電極液は透析に用いる酸と同じ種類の酸を使用することが好ましく、その濃度は1~2 wt %程度が好ましい。電極液の濃度が2 wt %よりも高いと極板の腐食が速くなるおそれがあり、他方1 wt %よりも低いと電流が流れにくくなるおそれがある。

電気透析の電極電流を制御する方法は、定電圧法、定電流法いずれでもよい。電流量が多いほど処理時間は短くなるが、通電による発熱で液温が上昇するので、膜を劣化させないように液を冷却する必要が生じる。このため、膜を劣化させないように液温を抑えるよう電流量の上限を調整することが望まれる。

電気透析操作は通常バッチ処理で行い、一回の透析操作が終了すればAADAアルカリ金属塩水溶液は入れ替える。ただし、このとき酸水溶液まで同時に入れ替える必要はなく、次バッチの途中まで使用して新しい酸水溶液に入れ替えればよい。これにより、AADAアルカリ金属塩水溶液中のアルカリ金属イオン濃度を効率よく低下させることができる。もちろん、透析装置を多段に連結して電気透析を連続で行ってもよい。

バッチ処理において、電気透析操作の終了は、AADAアルカリ金属塩水溶液の濃度又はpH値が所定の値になったかどうかで判断する。アルカリ金属イオン

を除去したAADA水溶液の生成を目的とする場合は、アルカリ金属イオン濃度が許容下限以下となった時に電気透析操作を終了するのがよい。アルカリ金属イオンを完全に除去しようと過剰に電気透析すると電流効率が低下し、またAADA液に混入する硫酸イオンなどの塩基量が多くなるので好ましくないからである。

電気透析によってアルカリ金属イオンを減少させたAADA塩水溶液には硫酸イオンなど微量の塩基が混入しているので、必要であれば、水酸化バリウム又は炭酸バリウムを所定量添加して硫酸バリウムを生成させ、濾別することによって硫酸イオンを除去することができる。

本発明に係る製造方法において、電気透析を行う被対象物である2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸アルカリ金属塩としては、アミノ酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩が好ましい。かかる金属塩としては、前記一般式(1)で表されるアルカリ金属塩がより好ましい。また本発明で使用される金属塩としては、イミノジコハク酸アルカリ金属塩、エチレンジアミンジコハク酸アルカリ金属塩等を挙げるができる。

アミノ酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩としては、例えばグルタミン酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩、アスパラギン酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩、グリシン-N，N-二酢酸アルカリ金属塩、 α -アラニン-N，N-二酢酸アルカリ金属塩、 β -アラニン-N，N-二酢酸アルカリ金属塩、セリン-N，N-二酢酸アルカリ金属塩などを挙げるができる。このなかでも特にグルタミン酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩が好適に使用できる。

上記の方法で得られたアルカリ金属イオンを減量又は除去したAADA又はその塩水溶液は、洗剤添加剤や農業用微量金属補給剤の原料としてAADA金属塩やAADA有機アミン塩の形で使用される。AADA水溶液をAADA金属塩とするには、金属単体、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩等と反応させればよく、これらの2種類以上あるいは混合物としても使用できる。

次に請求項8の発明について説明すると、この製造方法では、AADAと、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、炭酸水素金属塩、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又は有機アミン化合物とを反応させることが大きな特徴である。かかる製造方法では、ナトリウム等のアルカリ金属イオンを含まないAADAを原料として使用するので、アルカリ金属塩などの副生

成物が生じない。

ここで使用するAADAは、電気透析によってAADAのアルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを除去したものがよい。電気透析では、イオン交換樹脂を使用する場合のような樹脂の再生操作を必要とせず、また有機溶媒を添加する場合のようなAADA塩の結晶の晶析分離を必要とせず、AADA塩の水溶液中からアルカリ金属イオンを効率的に減らすことができる。さらに電気透析の中でも、陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して行う前記請求項2の製法によるものが好ましい。

請求項8に係る製造方法におけるAADAと、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、炭酸水素金属塩、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又は有機アミン化合物のいずれかとの反応は、40～100℃の温度範囲で行うのが好ましい。反応温度が100℃よりも高いと、AADAが分解することがあり、有機アミン塩を製造する場合は液の着色が強くなることがある。AADAはキレート作用があるので、通常の攪拌強度で攪拌しながら金属化合物の粉末を添加すれば、金属化合物はすみやかに溶解する。

請求項8の製造方法の原料として使用されるAADAとしては、例えばグルタミン酸-N, N-二酢酸、アスパラギン酸-N, N-二酢酸、グリシン-N, N-二酢酸、 α -アラニン-N, N-二酢酸、 β -アラニン-N, N-二酢酸、セリン-N, N-二酢酸等のアミノ酸-N, N-二酢酸；イミノジコハク酸、エチレンジアミンジコハク酸等のジコハク酸を挙げることができる。この中でもアミノ酸-N, N-二酢酸が好ましく、特にグルタミン酸-N, N-二酢酸が好ましい。

請求項8の製造方法で利用できる金属酸化物としては、一般に使用されている金属酸化物であればいずれも使用でき、例えば酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化マンガン等の金属酸化物を使用できる。

金属水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化鉄、酸化水酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化銅、水酸化マンガン等を使用することができる。

金属炭酸塩としては、これまでに一般に使用されている金属炭酸塩であればいずれも使用でき、例えば炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸コバルト等の金属

炭酸塩を使用することができる。

炭酸水素金属塩としては、例えば炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素コバルト等を使用することができる。

本発明で使用できる有機アミン化合物としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどのとアルカノールアミン類、；ピリジンなどを挙げることができる。

本発明の製法で得られるAADA塩としては、例えばグルタミン酸-N，N-二酢酸カルシウム二ナトリウムやグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム、グルタミン酸-N，N-二酢酸マグネシウム二ナトリウム、グルタミン酸-N，N-二酢酸二マグネシウムなどが挙げられる。

AADA塩のうちマグネシウム塩は漂白安定剤として使用することができる。AADAマグネシウム塩は、その水溶液を冷却、濃縮、貧溶剤添加による晶析、スプレードライまたは冷凍乾燥などの手段で粉末化して使用される。請求項13のアミノ酸マグネシウム塩は吸湿性が少ないので保存安定性す優れる。カルボキシル基1当量に対しマグネシウム化合物が0.5当量より少ないと吸湿性が増加して潮解・液化する。他方0.5当量以上のマグネシウム化合物を反応させると吸湿性が改良されるが、過剰のマグネシウム化合物を添加してもアミノ酸と反応しないので濾別する必要が生じ経済的でない。

請求項14に係る漂白剤組成物は、前記請求項13記載のAADAマグネシウム塩と酸素系漂白基剤を含有することを特徴とする。酸素系漂白基剤は過酸化化合物から選ばれる1種または2種以上のものである。過酸化化合物としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム、過酸化ポリリン酸ナトリウム、過酸化ピロリン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム／塩化ナトリウム／過酸化水素付加体などが挙げられる。AADAマグネシウム塩としては、アミノ酸-N，N-二酢酸マグネシウム塩が好ましく、さらには一般式(1)で表されるものが好ましく、とくにグルタミン酸-N，N-二酢酸マグネシウム塩が好ましい。AADAマグネシウム塩の過炭酸ナトリウムなどの過酸化化合物に対する添加量は0.1～20重量%が好ましく、1～10重量%がより好ましい。本発明の漂白剤組成物は粉

未化されたAADAマグネシウム塩と酸素系漂白基剤とを配合し、使用に際して水に溶解させることが好ましい。本発明によれば、AADA中のマグネシウム塩がカルボキシル基に対して、0.5～1当量に調整されていることにより貯蔵安定性に優れた漂白剤組成物が得られる。とくにグルタミン酸-N, N-二酢酸二マグネシウムが好ましい。

請求項15に係る発明に関して、アミノ酸-N, N-二酢酸第二鉄塩液を製造するには、水素イオン選択透過膜と陽イオン透過膜を用い、陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して、アミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩の水溶液を電気透析することにより得られたアミノ酸-N, N-二酢酸と、酸化鉄又は金属鉄とを反応させるのがよい。

この製造方法によれば、特定の透過膜をそれぞれ特定位置に配設して電気透析することにより得られたアミノ酸-N, N-二酢酸を原料として使用するので、副生成物を生じることなく効率的にアミノ酸-N, N-二酢酸第二鉄塩液を製造することができる。

原料の種類によっては、第一鉄塩と第二鉄塩の混合液が生成するので、必要によりアミノ酸-N, N-二酢酸第一鉄塩を酸化処理して第二鉄塩とする。

電気透析の条件は、請求項2の製造方法で使用する電気透析の条件と同様である。

アミノ酸-N, N-二酢酸を鉄塩とするための反応温度は50～80℃が好ましい。好適範囲についての述べると、下限値としてより好ましいのは60℃以上である。他方上限値としてより好ましいのは70℃以下である。反応温度が80℃より高いと、アミノ酸-N, N-二酢酸が熱分解したり、第二鉄の酸化作用により酸化分解を起こすおそれがあり、50℃より低いと酸化鉄や金属鉄との反応速度が遅くなることがある。

本発明で利用できるアミノ酸-N, N-二酢酸としては、例えばグルタミン酸-N, N-二酢酸、アスパラギン酸-N, N-二酢酸、グリシン-N, N-二酢酸、 α -アラニン-N, N-二酢酸、 β -アラニン-N, N-二酢酸、セリン-N, N-二酢酸等を挙げることができ、この中でもグルタミン酸-N, N-二酢酸を好適に利用できる。

本発明で利用できる酸化鉄としては、酸化第一鉄、酸化第二鉄、水和酸化鉄、

四三酸化鉄等を挙げることができ、これらは単独でも2以上を混合しても使用できる。反応速度の点からは四三酸化鉄が好適に使用される。一方、酸化鉄又は水和酸化鉄は、四三酸化鉄に比べると反応速度はやや遅いものの、後工程の酸化処理を省略できることがあるため、酸化処理におけるアミノ酸-N，N-二酢酸第二鉄塩の分解が起こらないという利点があり、これらも好適に使用され得る。また金属鉄粉や還元剤を併用することによって反応速度を速くすることができる。また、酸化鉄の粒径が小さくすることによっても、反応を速くすることができる。

四三酸化鉄を使用した場合、得られる反応液には、第一鉄塩と第二鉄塩とが混在している。また、第二鉄を原料として使用した場合でも、還元剤を併用すると反応液には第一鉄塩が混在している。農業用鉄補給剤としてはこのままでも使用可能であるが、写真漂白剤としては完全に第二鉄塩にする必要があるので、酸化処理を行う必要がある。この酸化処理は、従来公知の方法で行うことができるが、空気を吹き込んで酸化する方法が最も経済的で好ましい。

酸化処理の前に、アンモニア又はアルカリ金属水酸化物を添加して、アミノ酸-N，N-二酢酸第一鉄塩液のpHを2.0～5.0にしておくことが好ましく、3.0～4.0にしておくことがさらに好ましい。pHが2.0より小さいと酸化反応の速度が遅くなるおそれがあり、pHが5.0より大きいと酸化処理中のアミノ酸-N，N-二酢酸第一鉄塩の酸化分解が多くなるおそれがあるからである。もちろんアミノ酸-N，N-二酢酸第一鉄塩液のpHが当初から上記好適範囲にあるときは、アンモニア等は添加する必要はない。また、アミノ酸-N，N-二酢酸第二鉄塩の用途としてpHの低いものを要求される場合にもそれらの添加は必要ない。なお、アミノ酸-N，N-二酢酸第二鉄塩の用途上、所望のpHとするため、アンモニア又はアルカリ金属水酸化物を酸化処理後に添加してもよい。

使用できるアルカリ金属水酸化物としては、ナトリウム、カリウム等の水酸化物を挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用できる。反応に使用する鉄原料のモル当量（対アミノ酸-N，N-二酢酸）は、0.9～1.1が好ましい。より好ましくは0.95～1.05当量である。モル当量が1.1を超えると、溶解しない鉄原料を濾別しなければならず、作業量の増加や鉄原料のロスになる。他方、モル当量が0.9より小さいと、鉄原料の不足から未反応アミ

ノ酸-N, N-二酢酸が多量に残るので原料のロスとなる。

アンモニア又はアルカリ金属水酸化物を反応前に添加する場合、その添加量はアミノ酸-N, N-二酢酸と等モル量以下が好ましい。等モル量を超えて添加すると、アミノ酸-N, N-二酢酸と酸化鉄との反応速度を低下させるおそれがあるからである。

酸化処理中の液温は、70度以下、好ましくは60度以下に保つ必要がある。液温が70℃よりも高い状態で空気を吹き込むと、アミノ酸-N, N-二酢酸の分解が多くなることがあるからである。

酸化剤としては、酸素、オゾン、過酸化水素、過硫酸塩、有機過酸化物等が使用できるが、副生するイオンの混入を嫌う用途に使用する場合には、過硫酸塩、有機過酸化物等の使用は避けた方がよい。

酸化処理を終了する際、反応液中の（アミノ酸-N, N-二酢酸モル濃度／鉄モル濃度）比を1.0～1.1以下に調整する必要がある。鉄が過剰に存在していると、アミノ酸-N, N-二酢酸第二鉄塩水溶液を貯蔵している間に水酸化鉄の沈殿が発生したり、アミノ酸-N, N-二酢酸第二鉄塩を結晶化したときに結晶中に水酸化鉄が含有され、結晶を溶解・液化したときの濁りの原因になる。逆に、アミノ酸-N, N-二酢酸が過剰の存在していると、アミノ酸-N, N-二酢酸が無駄になる。このため、反応液中の鉄を予め過剰にしておき、電気透析したアミノ酸-N, N-二酢酸液をさらに添加してモル比を調整するとよい。

請求項17に関して、グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩液からグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩の結晶を生成するには、グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩液のpHを2.5～5.0に調整して、グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩を晶析させ単離するのがよい。より好ましくはpHを3.5～4.2の範囲に調整するのがよい。

図6はグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩溶液のpHと溶解度の関係を表した図である。この図から明らかなように、グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩の溶解度はpHに対して逆放物線を示し、pHが4.2付近で極小値となる。グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩の結晶は、グルタミン酸-N, N-二酢酸と酸化第二鉄とアンモニウムイオン

が1 : 1 : 1の成分比で構成されているため、pH 4.2 (グルタミン酸-N, N-二酢酸と第二鉄とアンモニウムイオンが1 : 1 : 1存在するときのpH) を境にしてpHが高い領域、すなわちアンモニウムイオンが多い領域では、結晶が析出するに従い母液中のアンモニウムイオン濃度が上がり、溶液のpHが上がる。他方pHが低い領域、すなわちアンモニウムイオンが少ない領域では、結晶が析出するに従い母液中のアンモニウムイオン濃度が減少し、溶液のpHが下がる。上述のようにグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩溶液のpHと溶解度の関係は逆放物線を示すから、pHが高い領域では、pHが上がることによって溶解度が増加し、同様にpHが低い領域でも、pHが下がることによって溶解度が増加するために結晶の析出が停止する。このため、見かけ上は結晶が析出するpHの範囲であっても、実際には当該範囲の上・下限付近では希望する結晶収率を得ることができない。請求項17に係るグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶の製造方法ではpHを2.5~5.0とすることによって、結晶収率をこれまでに比べて飛躍的に向上させることができたのである。

グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩溶液のpHを調整するには、アンモニア水又はグルタミン酸-N, N-二酢酸水溶液を添加すればよい。

グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩液としては、その製造方法は問わないが、請求項16記載の製造方法によって得られたグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄塩液が好適に使用できる。

結晶収率を増加させるために、濾液のリサイクル、濃縮、冷却、有機溶剤の添加等の通常行われている操作を付加して行ってもよい。また、グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶と同種の結晶を種として添加すれば、グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶を速く析出することができ、また分離操作もしやすくなる。

析出した結晶は、遠心分離操作等の通常の分離方法で分離し、水洗、乾燥し、グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶とする。この結晶は、吸湿性がなくて純度が高いものであった。また生分解性にも優れたものであった。

実施例

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明

はこれらにより何ら限定されるものではない。

実施例 1

本実施例で使用する電気透析装置（旭硝子：DU-O b型電解槽）の概要を図1に示す。酸水溶液（硫酸液）は、貯槽（図示せず。）から循環ポンプ（図示せず。）によって、図中「酸水溶液」と表記された膜間を通過して貯槽に循環される。硫酸の濃度は10 wt %である。電極液は、貯槽（図示せず。）から循環ポンプ（図示せず。）によって、電気透析装置の両極室に送液され貯槽に循環される。図中「サンプル」と表記された部屋はAADAナトリウム液が流入する部屋で、AADAナトリウム液は貯槽（図示せず。）から循環ポンプ（図示せず。）によって電気透析装置の膜間を通過して貯槽に循環される。

水素イオン選択透過膜（旭硝子：セレミオンHSV、図中「H」と表記）、カチオン透過膜（旭硝子：セレミオンCMV、図中「C」と表記）、厚膜カチオン透過膜（旭硝子：セレミオンCMT図中「T」と表記）を図1に示す配置でセットした。透析の有効セット数は8セットで各膜の有効面積は209平方センチメートルであった。グルタミン酸-N，N-二酢酸4ナトリウム液18.0kg（グルタミン酸-N，N-二酢酸4ナトリウム：35.2%、Na濃度：10.2%、pH12.0）、硫酸液は初期40kg（10%）（途中で2回同量の硫酸液に更新）、極液10kg（2%硫酸）を各貯槽に入れて、それぞれの液をポンプで循環をしながら電気透析を行い、52時間で684Ahrの電気量を流した。電圧は15V一定とした。初期の最高電流は15Aであったが、後半は9Aまで低下した。得られたグルタミン酸-N，N-二酢酸液は、13.2kg（グルタミン酸-N，N-二酢酸：34.2%、Na濃度：0.007%、pH1.1）で、硫酸イオン混入量は Na_2SO_4 として、0.2%であった。GLDAの収率は95.4%であった。

実施例 2

本実施例で使用する電気透析装置（旭硝子：マイクロアシライザーEX3）の概要を図2に示す。GLDA4ナトリウム塩の水溶液（図中「サンプル」と表示。）は、循環ポンプ（図示せず。）によって、貯槽（図示せず。）からカチオン透過膜（旭化成社製「K501SB」、図中は「C」と表記）間を通過し、貯槽に循環される。プラス電極側のカチオン透過膜を隔てた次の部屋には2Nの硫酸（図

中「酸水溶液」と表記)が循環され、他方マイナス電極側のカチオン透過膜を隔てた次の部屋には水が循環される。電極液としては1 Nの硫酸ナトリウムを使用する。

かかる装置に、グルタミン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム液1 kg (グルタミン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム: 40.1%, Na濃度: 11.6%, pH 13.0) をポンプで循環をしながら電気透析を行い、6時間で溶液のpHを7とした。溶液のナトリウム濃度は8.8 wt%に低下した。

得られたのは、濃度40.3 wt%のグルタミン酸-N, N-二酢酸3ナトリウム1水素塩液で、当該塩の収率は99%であった。結果をまとめて表2に示す。

実施例3～9

電気透析の被対象物、電気透析時間を表1に示す条件によって、実施例1と同様にして電気透析を行った。結果を表2に示す。

表1

実施例	対象化合物	濃度wt%	重量kg	Naイオン濃度	処理時間
1	GLDA-4Na	40.1	1	11.6	6
2	GLDA-4Na	40.1	1	11.6	3
3	GLDA-4Na	40.1	1	11.6	15
4	ASDA-4Na	35.5	1	10.5	7
5	SDA-3Na	42.7	1	11.0	15
6	α ADA-3Na	25.9	1	6.9	3
7	β ADA-3Na	24.9	1	6.8	3
8	IDS-4Na	36.1	1	10.3	6

GLDA-4Na: グルタミン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム塩液

ASDA-4Na: アスパラギン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム塩液

SDA-4Na: セリン-N, N-二酢酸4ナトリウム塩液

α ADA-3Na: α -アラニン-N, N-二酢酸3ナトリウム塩液

β ADA-3Na: β -アラニン-N, N-二酢酸3ナトリウム塩液

IDS-4Na: イミノジコハク酸二酢酸4ナトリウム塩液

表 2

実施例	生成化合物	濃度wt%	収率%	Naイオン濃度	pH
1	GLDA-3Na1H	40.3	99	8.8	7
2	GLDA-2Na2H	39.8	99	5.9	4
3	GLDA-4H	39.5	97	0.1	1未満
4	ASDA-2Na2H	35.0	98	5.5	4
5	SDA-3H	41.9	96	0.2	1未満
6	α ADA-2Na1H	25.0	98	4.4	6
7	β ADA-2Na1H	24.3	99	4.5	6
8	IDS-2Na2H	35.9	98	5.1	4

GLDA-3Na1H: グルタミン酸-N, N-二酢酸3ナトリウム塩液

GLDA-2Na2H: グルタミン酸-N, N-二酢酸2ナトリウム塩液

GLDA-4H : グルタミン酸-N, N-二酢酸液

ASDA-2Na2H: アスパラギン酸-N, N-二酢酸ナトリウム塩液

SDA-3H : セリン-N, N-二酢酸液

α ADA-2Na1H: α -アラニン-N, N-二酢酸2ナトリウム塩液

β ADA-2Na1H: β -アラニン-N, N-二酢酸2ナトリウム塩液

IDS-2Na2H : イミノジコハク酸二酢酸2ナトリウム塩液

実施例 10

本実施例で使用する電気透析装置（旭硝子：マイクロアシライザーS3）の概要を図3に示す。GLDA4ナトリウム塩の水溶液（図中「サンプル」と表示。）は、循環ポンプ（図示せず。）によって、貯槽（図示せず。）からカチオン透過膜とアニオン透過膜（旭化成社製「AC-110-800」カートリッジタイプ、図中は「C」、「A」と表記）との間を通過し、貯槽に循環される。プラス電極側の透過膜としてアニオン透過膜を用い、他方マイナス電極側の透過膜としてカチオン透過膜を用いる。このアニオン透過膜およびカチオン透過膜により隔てられた次の部屋にはそれぞれ2Nの硫酸（図中「酸水溶液」と表記）が循環される。電極液としては1Nの硫酸ナトリウムを使用する。

まず、試料であるグルタミン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム液1kg（グルタミン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム：35.2%、Na濃度：10.2%、pH12.0）に濃塩酸100gを加え、溶液のpHを7とした。

つぎに中和した試料をポンプで循環をしながら電気透析を行った。3時間の透析処理により、溶液中のClイオン濃度は5ppm(硝酸銀滴定法)に減少した。

得られたのは、濃度36.1wt%のグルタミン酸-N, N-二酢酸3ナトリウム1水素塩液で、当該塩の収率は99%であった。最終的なナトリウム濃度は7.5wt%で、溶液のpHは7であった。またグリコール酸ナトリウム量が6.5wt%から1.1wt%に減少した。結果をまとめて表4に示す。

実施例11~13

電気透析の被対象物、電気透析時間を表3に示す条件によって、実施例10と同様にして電気透析を行った。結果を表4に示す。

比較例1

実施例2のグルタミン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム溶液に塩酸を加えてpH1とし析出した塩化ナトリウムをろ別し、ろ液を3倍容量のメタノール中に添加した。析出固形で得られたグルタミン酸-N, N-二酢酸の純度は30%で残りは塩化ナトリウムであり、グルタミン酸-N, N-二酢酸の収率は40%であった。

比較例2

実施例5のアスパラギン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム溶液に硫酸を加えてpH4とし3倍容量のメタノール中に添加した。析出固形で得られたアスパラギン酸-N, N-二酢酸2ナトリウムでの純度は30%で残りは硫酸ソーダであり、アスパラギン酸-N, N-二酢酸2ナトリウムの収率は45%であった。

比較例3

実施例2のグルタミン酸-N, N-二酢酸4ナトリウム溶液1kgにオルガノ製H型イオン交換樹脂IRA-120BをpH4になるまでバッチで加え攪拌した。約イオン交換樹脂1リットルを要した。その後、樹脂をろ過してグルタミン酸-N, N-二酢酸2ナトリウム溶液を得た。グルタミン酸-N, N-二酢酸2ナトリウムの樹脂への付着ロスが大きく、収率は80%であった。

表 3

実施例	対象化合物	濃度wt%	重量kg	Naイオン濃度	処理時間
9	GLDA-4Na	35.2	1	10.2	3
10	GLDA-4Na	30.5	1	8.8	6
11	ASDA-4Na	31	1	9.1	6
12	EDDS-4Na	20	1	8.1	10

EDDS-4Na : エチレンジアミンジコハク酸4ナトリウム塩液

表 4

実施例	生成化合物	濃度wt%	収率%	Naイオン濃度	pH	備考
9	GLDA-3Na1H	36.1	99	7.5	7	グリコール酸ナトリウム6.5% → 1.1%
10	GLDA-2Na2H	33.7	98	4.7	4	グリコール酸ナトリウム5.6% → 4.5%
11	ASDA-2Na2H	32.5	98	4.4	4	グリコール酸ナトリウム2.1% → 1.0%
12	EDDS-2Na2H	20.2	98	4.2	4	臭化ナトリウム11% → 0.2%

EDDS-2Na2H : エチレンジアミンジコハク酸2ナトリウム塩液

請求項2に係る製造方法に該当する実施例1では、収率が95.4%と極めて高い収率でグルタミン酸-N, N-二酢酸が得られている。請求項3に係る製造方法に該当する実施例2~9では、所望の生成化合物を比較例に比べ遙かに高い収率で得ている。また請求項4に係る製造方法に該当する実施例10~13では、実施例2~9と同様に高い収率で目的の生成化合物を得ることができた。また実施例10~13では、グリコール酸ナトリウムや臭化ナトリウムといった中和反応による副生成物をも除去することができる。

実施例14

上記実施例1で得られたグルタミン酸-N, N-二酢酸液1000g (1.141mol) に炭酸カルシウム118.2g (1.141mol) を30分間かけて添加した。添加終了後、80度で1時間熟成し溶解している炭酸ガスを除去した。苛性ソーダ93.1g (2.282mol) を添加してpHを7.5に調整後、微量の濁りを濾過して、澄明なグルタミン酸-N, N-二酢酸カルシウム二ナトリウム液1150gを得た。この液に含有されているカルシウムは3.98% (液を電気炉で焼き塩酸で溶解して、キレート滴定法で分析) で、このままで農業用カルシウム液として使用できる品質であった。

この液をスプレードライヤーで乾燥し、458gの吸湿性のない微粉末を得た。粉末は水に容易に溶解し、澄明な水溶液を再生できた。粉末中のカルシウム含量は9.98%であった。

生分解性を測定するために、化学工場の活性汚泥処理施設から採取した活性汚泥を殖種源とし、CODが500ppmとなるように水で希釈した試料を小型暴気型活性汚泥装置で7日間の生分解性試験を行った。結果を表7に示す。

実施例15

実施例1で得られたグルタミン酸-N, N-二酢酸液1,000g (1.141mol) に96%水酸化マグネシウム138.6g (2.282mol) を5分間かけて添加し、80℃で30分間攪拌してpH8.5の澄明な液を得た。原料仕込み比率から、カルボキシル基1当量に対するマグネシウム化合物の当量を算出すると0.5当量になる。この液を卓上スプレードライ装置で噴霧乾燥して468gの粉末を得た。この粉末を、40℃の塩化アンモニウム飽和液を入れたデシケーター (相対湿度80%) に置いて潮解するまでの時間を測定した。

結果を表5に示す。

比較例 4

比較例として、グルタミン酸-N, N-二酢酸液 1, 000 g (1. 141 mol) に 96% 水酸化マグネシウム 104. 0 g (1. 712 mol) を 5 分間かけて添加し、80°C で 30 分間攪拌して澄明な液を得た。さらに、25% 苛性ソーダ水溶液 174 g を 10 分間で添加してこの液の pH を 8. 5 に調整した。原料仕込み比率から、カルボキシル基 1 当量に対するマグネシウム化合物の当量を算出すると 0. 375 当量になる。この液を卓上スプレードライ装置で噴霧乾燥して 477 g の粉末を得た。

上記と同様にして、水酸化マグネシウムの仕込量を減らし、pH を 8. 5 に調整してカルボキシル基 1 当量に対するマグネシウム化合物の当量が 0. 250 当量および 0. 125 当量の粉末を得た。

これらの粉末を、40°C の塩化アンモニウム飽和液を入れたデシケーター（相対湿度 80%）に置いて潮解するまでの時間を測定した。結果を表5に示す。

表 5

	マグネシウム当量	潮解するまでの時間 (hr)
実施例 15	0. 500	潮解性なし
比較例 4	0. 375	10
	0. 250	7
	0. 125	4

実施例 15 のアミノ酸マグネシウム塩では潮解は見られなかったが、カルボキシル基 1 当量に対しマグネシウム化合物が 0. 5 当量未満のものでは、いずれも潮解が発生し、しかもマグネシウム化合物の反応量が少ないほど、潮解する時間は短かった。

実施例 16～21、比較例 5～7

過炭酸ナトリウム含量 95 重量%、アミノ酸マグネシウム塩 5 重量% の漂白剤組成物を、金属イオン（銅、マンガン、鉄）を 0. 1 ppm 含有する 92°C の水溶液に 2 重量% 溶解し、一定経過時間後の過炭酸ナトリウム濃度を測定して、

過炭酸ナトリウム残存率 $\left[\left(\text{一定経過時間後の濃度} \right) / \left(\text{初期濃度} \right) \times 100 \right]$
を算出した。結果を表6に示す。

表 6

実施例	アミノ酸マグネシウム塩	金属イオン 種類	過炭酸ナトリウム残存率 (%)				
			経過時間 (min)				
			0	5	10	20	40
実施例 16	Mg / GLDA モル比=1.0	Cu	100.0	67.0	53.0	42.5	36.2
実施例 17	Mg / GLDA モル比=2.0	Cu	100.0	91.0	86.6	78.1	74.4
実施例 18	Mg / GLDA モル比=1.0	Mn	100.0	66.9	53.0	39.8	25.4
実施例 19	Mg / GLDA モル比=2.0	Mn	100.0	90.4	82.9	75.3	61.8
実施例 20	Mg / GLDA モル比=1.0	Fe	100.0	28.5	20.3	17.9	17.0
実施例 21	Mg / GLDA モル比=2.0	Fe	100.0	92.2	84.9	82.5	79.5
比較例 5	GLDA・Na	Cu	100.0	53.5	35.2	16.7	6.4
比較例 6	GLDA・Na	Mn	100.0	57.3	33.5	12.9	3.6
比較例 7	GLDA・Na	Fe	100.0	9.0	2.8	1.1	0.3

実施例 22

実施例 14 のグルタミン酸-N, N-二酢酸液 1000 g (1.141 mol) に 25% アンモニア水 69.8 g (1.027 mol) と四三酸化鉄 90.4 g (1.164 mol) を仕込み、60度で 8 時間反応した。未反応の四三酸化鉄を濾過した後の反応液の pH は 3.4 で、二価鉄の含有量は 1.9% であった。

反応液を 25°C に冷却後、散気管で空気を 2 時間吹き込んで酸化をして二価鉄の含有量を 0.01% に減少させた。得られたグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム液の重量は 1130 g で、鉄分濃度 (KI・ハイポ滴定分析) は 33.0% (1.119 mol)、GLDA 濃度は (アルカリ添加で鉄を除き、キレート滴定) 31.6% (1.072 mol) であり、液の pH は 3.2 であった。中和反応と酸化処理による GLDA 第二鉄アンモニウム塩の収率は 94.0% であった。実施例 14 と同様の方法で生分解性試験を行った。結果を表 7 に示す。

実施例 23

実施例 22 の反応液 1130 g に、グルタミン酸-N, N-二酢酸液 51 g (0.058 mol) を添加して Fe/GLDA モル比を調整した後、25% アンモニア水 15.6 g (0.230 mol) をさらに添加して pH 調整をした。晶析前のグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム液の重量は 1197 g で、鉄分濃度は (KI・ハイポ滴定分析) 31.1% (1.119 mol)、GLDA 濃度は (アルカリ添加で鉄を除き、キレート滴定) 31.4% (1.130 mol) で、GLDA 第二鉄アンモニウム液の pH は 4.0 であった。

反応液を 25°C で 18 時間攪拌して、析出した結晶を卓上遠心分離器で分離、水洗後、25°C で 18 時間風乾して 294 g の黄緑色結晶を得た。グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウムの母液中から結晶への転化率は、69.2% であった。グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウムの分析値は次の通りであった。

GLDA·Fe·NH ₄ ·2H ₂ O 含量 (KI・ハイポ滴定分析)	: 97.2%(0.774 mol)
GLDA·Fe·NH ₄ ·2H ₂ O 含量 (キレート滴定)	: 97.3%(0.775 mol)
NH ₄ 含量 (イソカト 分析)	: 4.5%(0.735 mol)
SO ₄ 含量 (BaCl ₂ 添加)	: 検出限界以下

水分 (示差熱分析/図4 参照) : 0.7wt%

(サンプル量 13.14mg , 水分量 0.10mg)

結晶水 (示差熱分析) : 142度より0.97 H₂Oが離脱

(図4 中、②として図示)

: 165度より結晶水離脱と分解が同時に発生

(図4 中、③として図示)

発火温度 (示差熱分析) : 213度で自然発火

(図4 中、④として図示)

pH (2.5%、25 度) : 4.1

FT-IR分析 : 図5 に示す。

得られた結晶の溶液にアルカリ成分を添加して鉄分を除き、有機酸分析用HPLCで分析をして、キレート剤成分がグルタミン酸-N, N-二酢酸と一致することを確認した。また、同液をキレート滴定して含量を求め、キレート剤成分と鉄が分析誤差内で1/1のキレート反応していることを確認した。NH₄イオンも分析誤差内で1/1の付加していることを確認した。さらに、結晶のFT-IRチャート (図5) より、キレート鉄塩特有のカルボン酸基に起因する吸収とアンモニア及び水の吸収が確認された。

結晶を25℃で風乾し、水分が0.7%まで減少させた。得られた結晶は流動性のある、吸湿性のない結晶であることが確認された。

比較例8

比較例としてエチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウムの生分解性試験を行った。結果を表7に示す。

表7

サンプル	分解率(%)
実施例14で製造されたグルタミン酸-N, N-二酢酸カルシウム二ナトリウム	100
実施例22で製造されたグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム	79
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム	0

発明の効果

請求項1の発明に係るAADA又は当量以下のアルカリ金属との塩を製造する方法では、電気透析を行い、AADAアルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを減少させるので、イオン交換樹脂を使用する場合のような樹脂の再生操作を必要とせず、また有機溶媒を添加する場合のようなAADA塩の結晶の晶析分離を必要とせず、従来に比べ遥かに高い収率でAADA塩を製造することができる。

請求項8の発明に係る、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸塩の製造方法によれば、効率的にしかも不必要なアルカリ金属塩が副生することなく、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有する高純度のアミノ酸塩を得ることができる。

また請求項13の発明に係る、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸マグネシウム塩は吸湿性が改良され潮解しにくい。

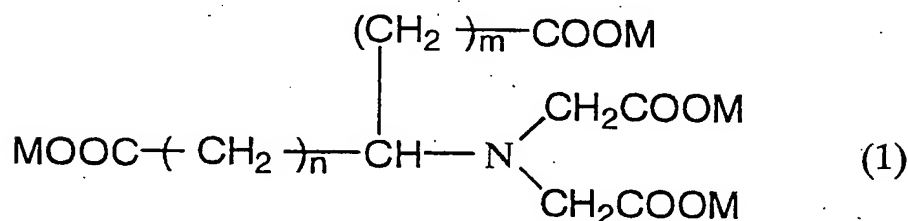
さらに請求項14の発明に係る漂白剤組成物は、請求項13のアミノ酸マグネシウム塩を用いるので貯蔵安定性に優れる。

そしてまた請求項15の発明に係るアミノ酸-N，N-二酢酸第二鉄塩液の製造方法によれば、不必要な副生成物が生じることなく、効率的にアミノ酸-N，N-二酢酸第二鉄塩液を得ることができる。

さらに請求項17の発明に係るグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶の製造方法によれば、従来に比べ高い収率で当該結晶を得ることができる。また当該方法で得られた結晶は、従来のものに比べ高純度であり、しかも吸湿性がなく、生分解性に優れる。

請求の範囲

1. 電気透析を行うことにより、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸アルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを減少させることを特徴とする2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸又は当量以下のアルカリ金属との塩を製造する方法。
2. 陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析を行う請求項1記載の製造方法。
3. 陽極側及び陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析を行う請求項1記載の製造方法。
4. 電気透析を行う前に、2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸アルカリ金属塩の水溶液に、無機酸または有機酸を添加して、無機酸アルカリ金属塩または有機酸アルカリ金属塩を生成させ、陽極側に陰イオン透過膜、陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析する請求項1記載の製造方法。
5. 前記アミノ酸アルカリ金属塩がアミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩である請求項1乃至4のいずれかに記載の製造方法。
6. 前記アミノ酸-N, N-アルカリ金属塩が下記一般式(1)で表されるものである請求項5記載の製造方法。



(式中、Mはアルカリ金属を表し、mは0又は1～2の整数、nは0又は1～3の整数を表す。)

7. 前記アミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩がグルタミン酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩である請求項6記載の製造方法。
8. 2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸と、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、炭酸水素金属塩、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又は有機アミン化合物とを反応させるこ

とを特徴とする2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸塩の製造方法。

9. 前記アミノ酸が請求項1の製造方法によって得られたものである請求項8記載の製造方法。

10. 前記アミノ酸が請求項2の製造方法によって得られたものである請求項9記載の製造方法。

11. 前記アミノ酸がアミノ酸-N, N-二酢酸である請求項8乃至10のいずれかに記載の製造方法。

12. 前記アミノ酸-N, N-二酢酸が、グルタミン酸-N, N-二酢酸である請求項11記載の製造方法

13. 請求項8乃至12のいずれかに記載の製造方法で製造された2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸塩であって、カルボキシル基1当量に対しマグネシウム化合物を0.5~1当量反応させた2級又は3級アミノ基と3以上のカルボキシル基を有するアミノ酸マグネシウム塩。

14. 請求項13記載のアミノ酸マグネシウム塩と酸素系漂白基剤を含有することを特徴とする漂白剤組成物。

15. 水素イオン選択透過膜と陽イオン透過膜を用い、陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して、アミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩の水溶液を電気透析することにより得られたアミノ酸-N, N-二酢酸と、酸化鉄又は金属鉄とを反応させるアミノ酸-N, N-二酢酸鉄塩液の製造方法。

16. 前記アミノ酸-N, N-二酢酸がグルタミン酸-N, N-二酢酸である請求項15記載の製造方法。

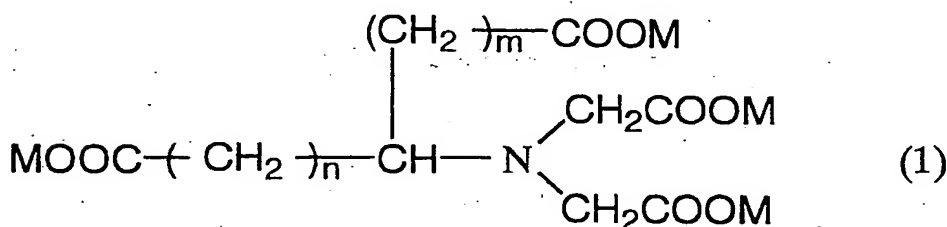
17. グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩液のpHを2.5~5.0に調整してグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩を晶析分離することを特徴とするグルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶の製造方法。

18. グルタミン酸-N, N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶。

補正書の請求の範囲

[1999年10月26日(26.10.99)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲5, 6, 9, 10及び11は取り下げられた；出願当初の請求の範囲1, 4, 7, 8及び12-15は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

1. (補正後) 電気透析を行うことにより、下記一般式(1)で表されるアミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩の水溶液からアルカリ金属イオンを減少させることを特徴とする、アミノ酸-N, N-二酢酸又は当量以下のアルカリ金属との塩の製造方法。



(式中、Mはアルカリ金属を表し、mは0又は1～2の整数、nは0又は1～3の整数を表す。)

2. 陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析を行う請求項1記載の製造方法。

3. 陽極側及び陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析を行う請求項1記載の製造方法。

4. (補正後) 電気透析を行う前に、前記アミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩の水溶液に、無機酸または有機酸を添加して、無機酸アルカリ金属塩または有機酸アルカリ金属塩を生成させ、陽極側に陰イオン透過膜、陰極側に陽イオン透過膜を配置して電気透析する請求項1記載の製造方法。

5. (削除)

6. (削除)

7. (補正後) 前記アミノ酸-N, N-二酢酸アルカリ金属塩

がグルタミン酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩である請求項1～4のいずれかに記載の製法。

8. (補正後) 前記請求項1に記載の方法によって製造されたアミノ酸-N，N-二酢酸と、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、炭酸水素金属塩、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムまたは有機アミン化合物とを反応させることを特徴とする、アミノ酸-N，N-二酢酸塩の製造方法。

9. (削除)

10. (削除)

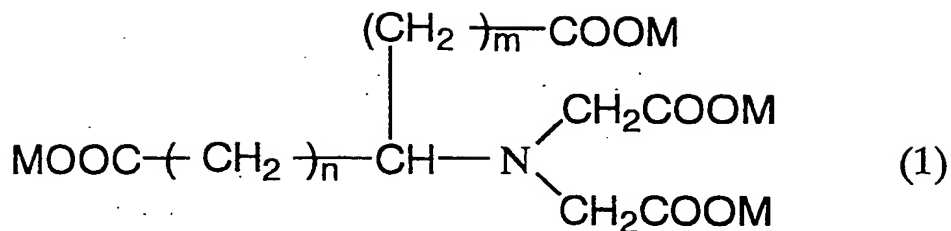
11. (削除)

12. (補正後) 前記アミノ酸-N，N-二酢酸が、グルタミン酸-N，N-二酢酸である請求項8に記載の製造方法

13. (補正後) 前記請求項8または12に記載の製造方法で製造されたアミノ酸-N，N-二酢酸塩であって、カルボキシル基1当量に対しマグネシウム化合物を0.5～1当量反応させたものであるアミノ酸-N，N-二酢酸マグネシウム塩。

14. (補正後) 前記請求項13記載のアミノ酸-N，N-二酢酸マグネシウム塩と酸素系漂白基剤を含有することを特徴とする漂白剤組成物。

15. (補正後) 水素イオン選択透過膜と陽イオン透過膜を用い、陽極側に水素イオン選択透過膜を、陰極側に陽イオン透過膜を配置し、下記一般式(1)で表されるアミノ酸-N，N-二酢酸アルカリ金属塩の水溶液を電気透析することにより得られるアミノ酸-N，N-二酢酸と、酸化鉄又は金属鉄とを反応させることを特徴とするアミノ酸-N，N-二酢酸鉄塩液の製造方法。



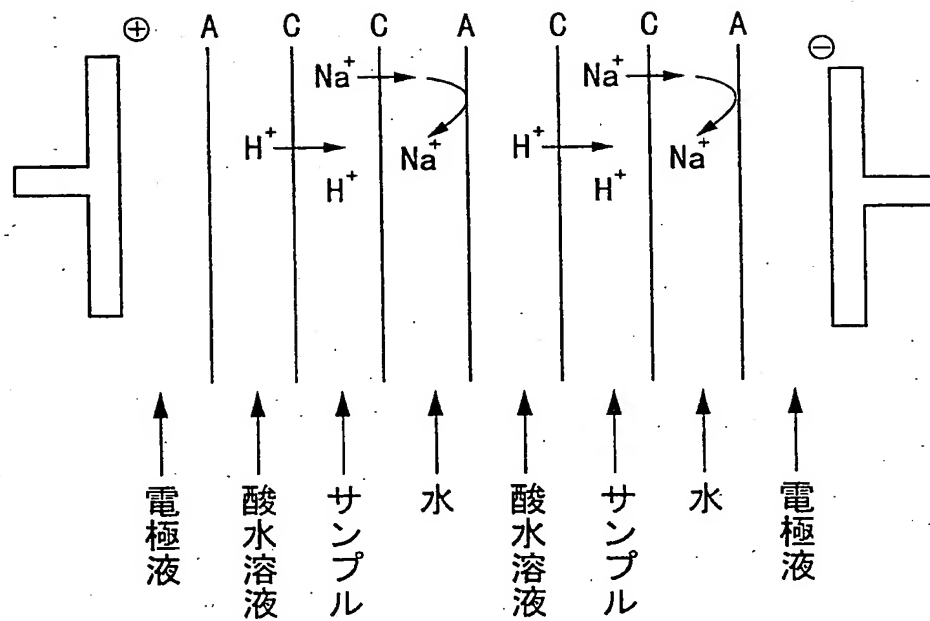
(式中、Mはアルカリ金属を表し、mは0又は1～2の整数、nは0又は1～3の整数を表す。)

16. 前記アミノ酸-N，N-二酢酸がグルタミン酸-N，N-二酢酸である請求項15記載の製造方法。

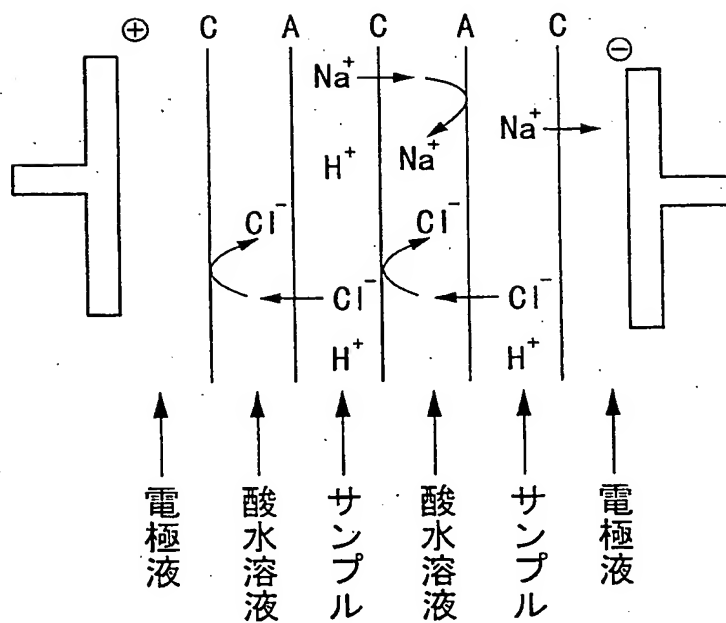
17. グルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩液のpHを2.5～5.0に調整してグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩を晶析分離することを特徴とするグルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶の製造方法。

18. グルタミン酸-N，N-二酢酸第二鉄アンモニウム塩結晶。

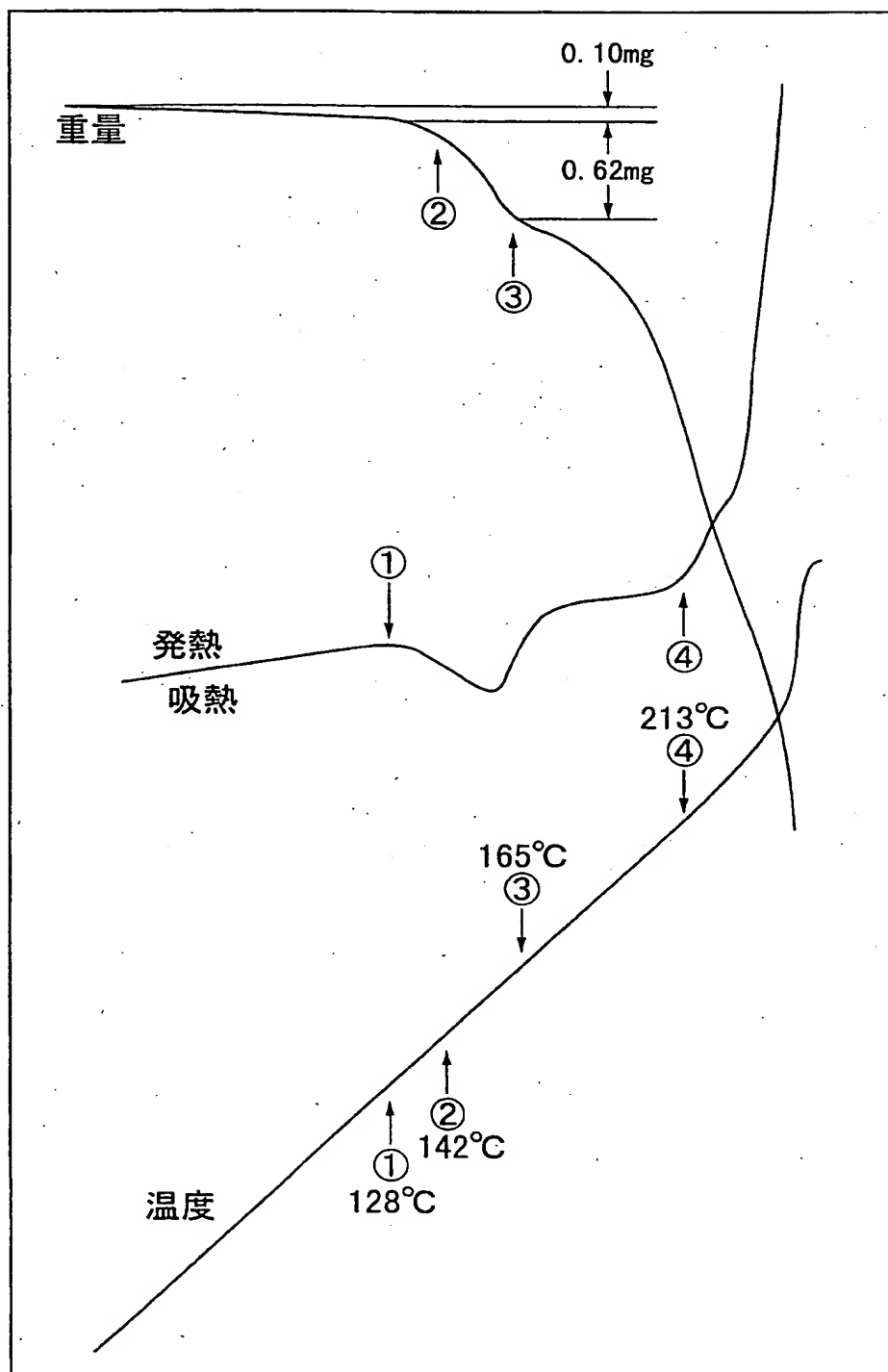
第2図



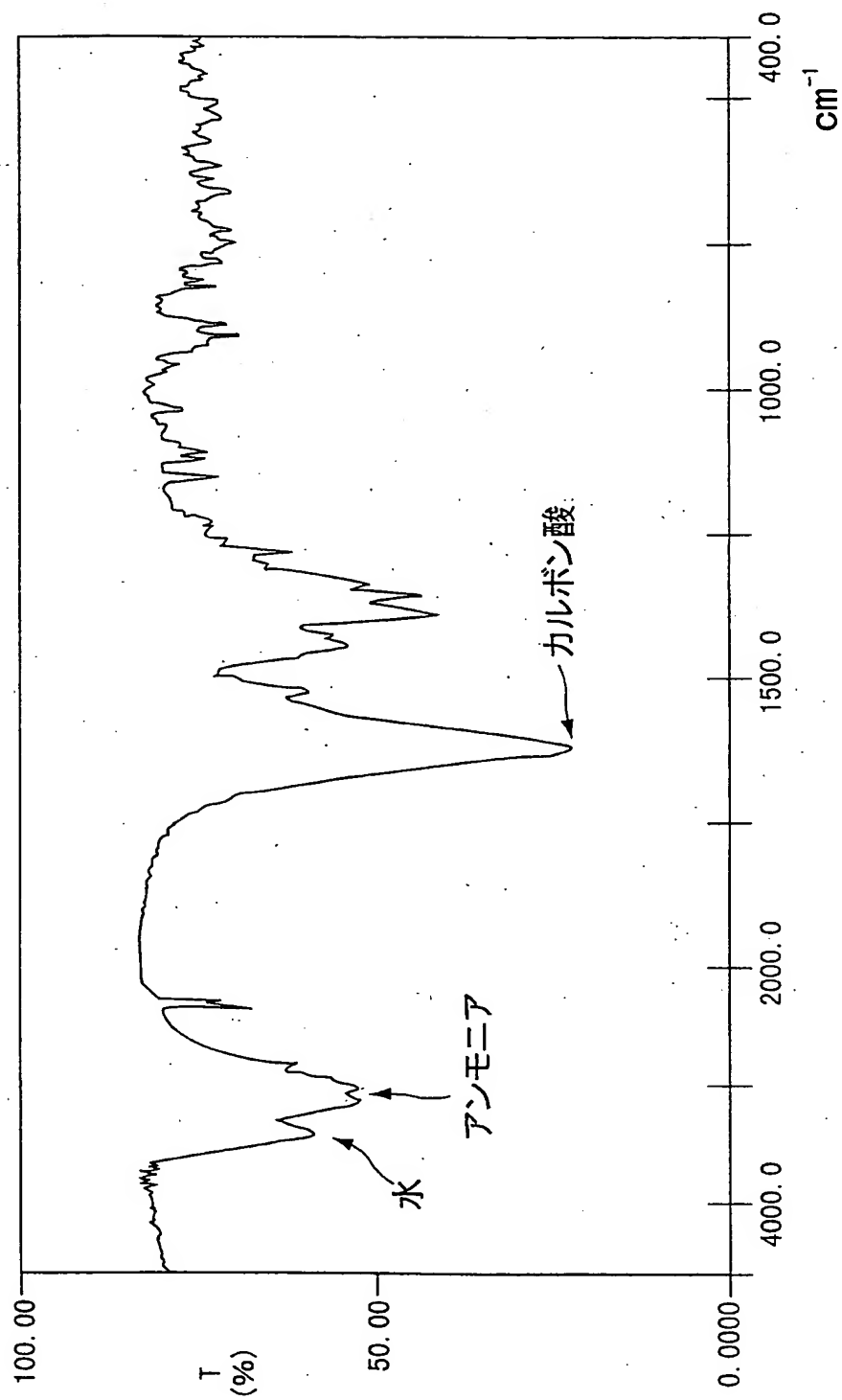
第3図



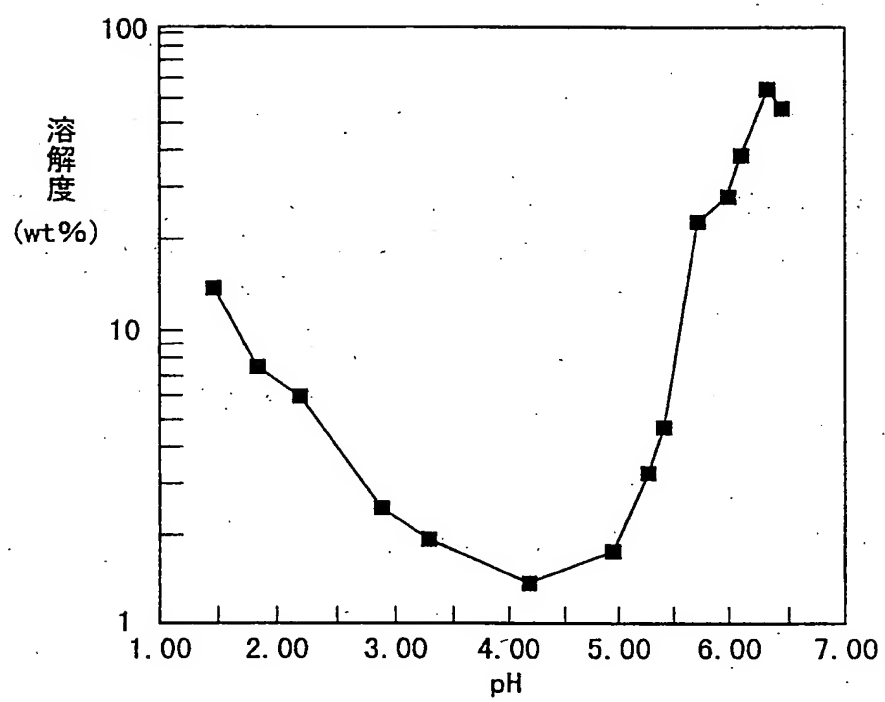
第4図



第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07C227/40, 229/16, 229/24, C11D7/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07C227/00, 229/00, C11D7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 7-216571, A (BASF AG.), 15 August, 1995 (15. 08. 95), Pages 2 to 5 & EP, 658371, A1 & DE, 4342668, A	1-13 14-18
X Y	JP, 62-39554, A (Kao Corp.), 20 February, 1987 (20. 02. 87), Pages 1 to 5 & DE, 3627280, A	1-13 14-18
Y	JP, 57-64619, A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 19 April, 1982 (19. 04. 82), Pages 1 to 3 (Family: none)	1-18
Y	JP, 55-142100, A (Kao Soap Co., Ltd.), 6 November, 1980 (06. 11. 80), Pages 1 to 5 (Family: none)	14
Y	JP, 7-26296, A (CIBA-Geigy AG.), 27 January, 1995 (27. 01. 95), Pages 5 to 11 & EP, 628655, A1 & US, 5646271, A	14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

 Date of the actual completion of the international search
20 August, 1999 (20. 08. 99)

 Date of mailing of the international search report
7 September, 1999 (07. 09. 99)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-136807, A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 27 May, 1997 (27. 05. 97), Pages 2 to 4 (Family: none)	15-18
Y	JP, 6-59422, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 4 March, 1994 (04. 03. 94), Pages 2 to 4 (Family: none)	15-18

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02829

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C227/40, 229/16, 229/24, C11D7/54

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C227/00, 229/00, C11D7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 7-216571, A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 15. 8月. 1995 (15. 08. 95) 第2-5頁 & EP, 658371, A1 & DE, 4342668, A	1-13 14-18
X Y	JP, 62-39554, A (花王株式会社) 20. 2月. 1987 (20. 02. 87) 第1-5頁 & DE, 3627280, A	1-13 14-18
Y	JP, 57-64619, A (徳山曹達株式会社) 19. 4月. 1982 (19. 04. 82) 第1-3頁 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP, 55-142100, A (花王石鹼株式会社) 6. 11月. 1980 (06. 11. 80) 第1-5頁 (ファミリーなし)	14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 08. 99

国際調査報告の発送日

07.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-26296, A(チバーガイギー アクチュエーションシャフト)27. 1月. 1995(27. 01. 95)第5-11頁 & EP, 628655, A1 & US, 5646271, A	14
Y	JP, 9-136807, A(日東化学工業株式会社)27. 5月. 1997(27. 05. 97)第2-4頁 (ファミリーなし)	15-18
Y	JP, 6-59422, A(富士写真フイルム株式会社)4. 3月. 1994(04. 03. 94)第2-4頁 (ファミリーなし)	15-18